

特許協力条約

PCT

EP

JS

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
(PCT18条、PCT規則43、44)

| | | |
|-----------------------------|---|-------------------------|
| 出願人又は代理人 の書類記号 SK99PCT23 | 今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記5を参照すること。 | |
| 国際出願番号 PCT/JP99/02155 | 国際出願日 (日.月.年) 22.04.99 | 優先日 (日.月.年) 27.04.98 |
| 出願人(氏名又は名称) ソニー株式会社 | | |

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。
 この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。
 この国際出願に含まれる書面による配列表
 この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表
 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
 出願後に提出した書面による配列表が、出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。
 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は 出願人が提出したものを承認する。

次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は

出願人が提出したものを承認する。

第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1ヶ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 1 図とする。 出願人が示したとおりである。

なし

出願人は図を示さなかった。

本図は発明の特徴を一層よく表している。

THIS PAGE BLANK (uspto)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. H01M10/40, H01M4/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. H01M10/40, H01M4/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案登録公報 1996-1999年

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-1999年

日本国登録実用新案公報 1994-1999年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| X Y | J P, 6-243896, A (ティーディーケイ株式会社), 2. 9月. 1994 (02. 09. 94), 特許請求の範囲, 第4頁第6欄第32行~第同頁第8欄第9行, 第6頁第9欄第35行~第7頁第11欄第12行, & E P, 633618, A, & U S, 5565284, A, & W O, 9415374, A1 | 1-9 2, 3 |
| X Y | J P, 8-250127, A (エルフ・アトケム・ノース・アメリカ・インコーポレイテッド), 27. 9月. 1996 (27. 09. 96), 特許請求の範囲, 第4頁第6欄第5~33行, 第5頁第8欄第6~14行, 第7頁第11欄第14~34行, 第I I I 表, & E P, 730316, A, & C N, 1137178, A, & T W, 342537, A | 1-9 2, 3 |

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22. 07. 99

国際調査報告の発送日

10.08.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員) 

4 X 7603

石井淑久 

電話番号 03-3581-1101 内線 3475

THIS PAGE BLANK (USPTO)

| C (続き) 関連すると認められる文献 | | 関連する請求の範囲の番号 |
|---------------------|--|--------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | |
| Y | JP, 9-115550, A (株式会社ユアサコーポレーション), 2.5月. 1997 (02.05.97), 特許請求の範囲, 第2頁第2欄第42行~第3頁第5欄第36行, 第3頁第4欄第30~43行 (ファミリーなし) | 1-9 |
| Y | JP, 9-306544, A (株式会社東芝), 28.11月. 1997 (28.11.97), 特許請求の範囲, 第5頁第8欄第33行~第6頁第10欄第48行, 第8頁第13欄第49行~同頁第14欄第30行 (ファミリーなし) | 1-9 |
| EX | JP, 11-111265, A (旭硝子株式会社), 23.4月. 1999 (23.04.99), 特許請求の範囲, 第4頁第5欄第20~45行, 同頁第6欄第42行~第6頁第10欄第40行, (ファミリーなし) | 1-9 |
| PX | JP, 11-3729, A (旭硝子株式会社), 6.1月. 1999 (06.01.99), 特許請求の範囲, 第2頁第2欄第25行~第4頁第17行, (ファミリーなし) | 1-9 |
| PX | JP, 11-67274, A (ダイキン工業株式会社), 9.3月. 1999 (09.03.99), 特許請求の範囲, 第4頁第5欄第12~46行, 第5頁第7欄第18~48行, &WO, 9910946, A1 | 1-9 |

THIS PAGE BLANK (USPTO)



PCT

世界知的所有権機関
国際事務局
特許協力条約に基づいて公開された国際出願

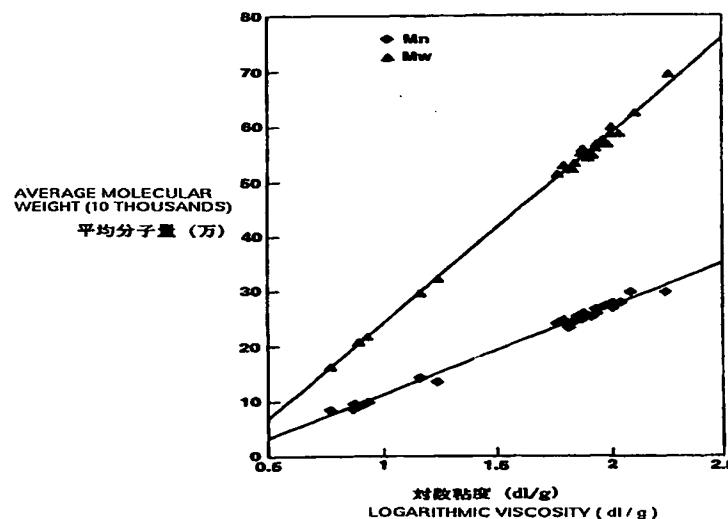
| | | |
|--|----|--|
| (51) 国際特許分類6 H01M 10/40, 4/02 | A1 | (11) 国際公開番号 WO99/56336 |
| | | (43) 国際公開日 1999年11月4日(04.11.99) |
| (21) 国際出願番号 PCT/JP99/02155 | | (81) 指定国 BR, CA, CN, ID, IN, KR, MX, SG, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE) |
| (22) 国際出願日 1999年4月22日(22.04.99) | | |
| (30) 優先権データ 特願平10/117509 | JP | 添付公開書類 国際調査報告書 |
| (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ソニー株式会社(SONY CORPORATION)[JP/JP] 〒141-0001 東京都品川区北品川6丁目7番35号 Tokyo, (JP) | | |
| (72) 発明者 ; および | | |
| (75) 発明者／出願人 (米国についてのみ) 畠沢剛信(HATAZAWA, Tsuyonobu)[JP/JP] 毛塚浩一郎(KEZUKA, Koichiro)[JP/JP] 飯嶋由紀子(IIJIMA, Yukiko)[JP/JP] 〒141-0001 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内 Tokyo, (JP) | | |
| (74) 代理人 小池 晃, 外(KOIKE, Akira et al.) 〒105-0001 東京都港区虎ノ門二丁目6番4号 第11森ビル Tokyo, (JP) | | |

(54) Title: SOLID ELECTROLYTIC SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称 固体電解質二次電池

(57) Abstract

A solid electrolytic secondary battery comprising a positive electrode, a negative electrode and a solid electrolyte interposed between the electrodes, wherein the solid electrolyte contains, as matrix polymer, fluorine polymer having a weight-average molecular weight (Mw) of 550,000 or larger, which polymer delivering an excellent adhesiveness to the active material layers of the positive and negative electrodes, thereby enabling a polymer solid electrolyte or a gel electrolyte to be bonded to electrode active material layers with a sufficient adhesive strength. In view of a paint viscosity, fluorine polymer having a weight-average molecular weight (Mw) of not smaller than 300,000 and less than 550,000 may be jointly used.



正極及び負極と、これらの間に介在される固体電解質とを有して
なる固体電解質二次電池である。固体電解質は、重量平均分子量M
w 5 5 0 0 0 0 以上 のフッ素系ポリマーをマトリクス高分子として
含有する。重量平均分子量 5 5 0 0 0 0 以上 のフッ素系ポリマーは、
正極や負極の活物質層に対して優れた密着性を發揮し、したがって、
高分子固体電解質やゲル状電解質と電極活物質層間が十分な密着強
度をもって接合される。塗料粘度の観点から、重量平均分子量Mw
3 0 万以上、5 5 万未満のフッ素系ポリマーを併用してもよい。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

| | | | |
|-----------------|------------|-------------------|---------------|
| AE アラブ首長国連邦 | DM ドミニカ | KZ カザフスタン | RU ロシア |
| AL アルベニア | EE エストニア | LC セントルシア | SDE スーダン |
| AM アルメニア | ES スペイン | LI リヒテンシュタイン | SE スウェーデン |
| AT オーストリア | FI フィンランド | LK スリ・ランカ | SG シンガポール |
| AU オーストラリア | FR フランス | LR リベリア | SI スロヴェニア |
| AZ アゼルバイジャン | GA ガボン | LS レソト | SK スロヴァキア |
| BA ボスニア・ヘルツェゴビナ | GB 英国 | LT リトアニア | SL シエラ・レオネ |
| BB バルバドス | GD グレナダ | LU ルクセンブルグ | SZ セネガル |
| BE ベルギー | GE グルジア | LV ラトヴィア | TD スウェーデン |
| BF ブルガリア | GH ガーナ | MA モロッコ | TG チャード |
| BG ブルガリア | GM ガンビア | MC モナコ | TJ トゴー |
| BJ ベナン | GN ギニア | MD モルドヴァ | TZ タジキスタン |
| BR ブラジル | GW ギニア・ビサオ | MG マダガスカル | UZ タンザニア |
| BY ベラルーシ | GR ギリシャ | MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア | TM トルコメニスタン |
| CA カナダ | HR クロアチア | 共和国 | TR トルコ |
| CF 中央アフリカ | HU ハンガリー | ML マリ | TT トリニダッド・トバゴ |
| CG コンゴー | ID インドネシア | MN モンゴル | UA ウクライナ |
| CH スイス | IE アイルランド | MR モーリタニア | UG ウガンダ |
| CI コートジボアール | IL イスラエル | MW マラウイ | USS 米国 |
| CM カメルーン | IN インド | MX メキシコ | UZ ウズベキスタン |
| CN 中国 | IS アイスランド | NE ニジェール | VN ヴィエトナム |
| CR コスタ・リカ | IT イタリア | NL オランダ | YU ユーロッパ |
| CU キューバ | JP 日本 | NO ノルウェー | ZA 南アフリカ共和国 |
| CY キプロス | KE ケニア | NZ ニュージーランド | ZW ジンバブエ |
| CZ チェコ | KG キルギスタン | PL ポーランド | |
| DE ドイツ | KP 北朝鮮 | PT ポルトガル | |
| DK デンマーク | KR 国 | RO ルーマニア | |

明 細 書

固体電解質二次電池

技 術 分 野

本発明は、正極と負極との間に固体電解質（ゲル状電解質も含む。）を配設した固体電解質二次電池に関するものであり、電池実使用時の性能に関する項目である充放電サイクル寿命が長く、生産性に優れた新規な固体電解質二次電池に関するものである。

背 景 技 術

近年、カメラ一体型VTR、携帯電話、携帯用コンピューター等のポータブル電子機器が多く登場し、その小型軽量化が図られている。そしてこれらの電子機器のポータブル電源として、電池、特に二次電池、なかでもリチウムイオン電池について、薄型や折り曲げ可能な電池の研究開発が活発に進められている。

このような形状自在な電池の電解質として固体化した電解液の研究は盛んであり、特に可塑剤を含んだ固体電解質であるゲル状の電解質や、高分子にリチウム塩を溶かし込んだ高分子固体電解質が注目を浴びている。

高分子固体電解質に使用する高分子材料としては、シリコンゲル、アクリルゲル、アクリロニトリルゲル、ポリフオスファゼン変成ポリマー、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、及

びこれらの複合ポリマーや架橋ポリマー、変成ポリマーなどが各種報告されているが、これらを用いた従来の二次電池は、膜自身の強度が不十分なこと、及び固体電解質と電極との密着性が良くないこと等のため、充放電電流の不均一化が起こり、リチウムデンドライトが発生し易い。そのため、このような二次電池は、充放電サイクル寿命が短く、「長期間安定に使用できる。」という、製品化する上での基本的かつ重要な要求項目を満たさないという致命的な問題がある。

そこで、フィルム強度を強くするために、三官能性ポリエチレングリコールとジイソシアネート誘導体の反応によって架橋したり（特開昭62-48716号公報）、ポリエチレングリコールジアクリレートの重合反応によって架橋する方法（特開昭62-285954号公報）等が試みられているが、未反応物や反応の際に用いる溶媒の残存のため、やはり電極との密着性を十分に確保することは難しい。さらには、乾燥除去の工程が不可欠であって生産性が低く、一層の改良が望まれている。

上述のように、高分子固体電解質やゲル状電解質は、液状の電解質では実現できない優れた特徴を有する反面、これを電池に使用すると電極に理想的な状態で接触させることが難しいという問題が起る。これは、固体電解質、ゲル状電解質が液状の電解質のように流動しないからである。

ここで、高分子電解質やゲル状電解質と電極との接触状態は、電池性能に大きな影響を与える。すなわち、両者の接触状態が悪いと、高分子固体電解質やゲル状電解質と電極との接触抵抗が大きくなつて電池の内部抵抗が大きくなる。さらに、高分子固体電解質やゲル

状電解質と電極との間で理想的な状態でイオンを移動させることができず、電池容量も小さくなる。この状態で長期間使用した場合、充放電電流の不均一化が起こり、リチウムデンドライトが発生し易くなる。

したがって、高分子固体電解質やゲル状電解質を使用する電池においては、高分子固体電解質やゲル状電解質を電極の活物質層に十分な密着強度をもって接合することが極めて重要である。

このことを実現するために、正極活物質層に、高分子固体電解質を添加した正極コンポジットを用いることが特開平2-40867号公報に記載されている。この公報に記載される電池は、高分子固体電解質の一部を正極活物質層に混合することによって、高分子固体電解質と正極活物質層との電気的な接触状態を改善するものである。

しかしながら、このような方法を採用した場合、高分子固体電解質を添加した正極コンポジットを使用して正極板を製作し、この正極板に高分子固体電解質を積層して作製しなければならず、正極板と固体電解質との接触状態を理想的な状態にすることができない。特に、表面に凹凸のある固体電解質を電極層に積層すると、両者の密着性が悪く、内部抵抗が大きくなるため、負荷特性が悪化する。また、高分子固体電解質やゲル状電解質を添加した正極コンポジット、または負極コンポジットは、高分子固体電解質やゲル状電解質の弾性のため、十分なプレスが難しく、コンポジット内の粒子間距離が大きく、結果として内部抵抗を増加させてしまうため、やはり負荷特性が悪化する。さらに、高分子固体電解質やゲル状電解質を添加した正極コンポジット、または負極コンポジットは、高分子固

固体電解質やゲル状電解質に含まれる電解質塩の分解を防ぐため、低湿度下での作製を強いられ、品質の管理が難しいだけでなく、多大なコストを強いられる。

発明の開示

本発明は、電極活物質層との密着強度に優れた固体電解質を提供し、これにより固体電解質と正極、及び負極活物質層との電気的な接触状態が良好な固体電解質二次電池を提供することを目的とする。

さらに本発明は、正極、及び負極活物質層内の粒子間距離を理想的にすることができる、充放電サイクル寿命が長く、生産性に優れた固体電解質二次電池を提供することを目的とする。

本発明者等は、上述の目的を達成せんものと長期に亘り鋭意研究を重ねた結果、固体電解質のマトリクス高分子として使用されるフッ素系ポリマーの分子量が特性に大きく影響を与え、分子量の大きなフッ素系ポリマーを用いることにより、高分子固体電解質やゲル状電解質を電極の活物質層に十分な密着強度をもって接合することができ、固体電解質やゲル状電解質と正極及び負極活物質層との電気的な接触状態を良好にし、充放電サイクル寿命が長く、生産性に優れた固体電解質二次電池が得られることを見いだすに至った。

本発明の固体電解質二次電池は、このような知見に基づいて完成されたものであり、正極及び負極と、これらの間に介在される固体電解質とをしてなり、上記固体電解質は、重量平均分子量 550 000 以上のフッ素系ポリマーをマトリクス高分子として含有することを特徴とするものである。

なお、本発明において、固体電解質なる表現は、いわゆる固体電解質は勿論、例えば高分子マトリクスを可塑剤で可塑化したゲル状の電解質も含むものとする。したがって、本発明で言うところの固体電解質二次電池は、ゲル状電解質二次電池も含む。

本発明においては、重量平均分子量 $M_w 55000$ 以上のフッ素系ポリマーをマトリクス高分子として用いることを大きな特徴とするが、この重量平均分子量 55000 以上のフッ素系ポリマーは、正極や負極の活物質層に対して優れた密着性を発揮する。したがって、高分子固体電解質やゲル状電解質と電極活物質層間を十分な密着強度をもって接合することが可能であり、電極内の内部抵抗が減少され、良好な充放電サイクル特性が実現される。

図面の簡単な説明

図1はフッ素系ポリマーの重量平均分子量 M_w 、数平均分子量 M_n と対数粘度との相関関係を示す特性図である。

図2は試作した電池の電極構成を示す概略断面図である。

図3は剥離試験の手法を示す概略断面図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の固体電解質二次電池について詳述する。

本発明の固体電解質二次電池は、フッ素系ポリマーをマトリクス高分子として使用したものである。

ここで、マトリクス高分子として使用されるフッ素系ポリマーと

しては、例えばポリビニリデンフルオロライド（ポリフッ化ビニリデン）や、ビニリデンフルオロライドとヘキサフルオロプロピレンとのコポリマー、ビニリデンフルオロライドとテトラフルオロエチレンのコポリマー、ビニリデンフルオロライドとトリフルオロエチレンのコポリマー等が挙げられるが、勿論、これらに限定されるものではない。

上記マトリクス高分子として使用されるフッ素系ポリマーは、重量平均分子量が 550000 以上であることが必要であり、このフッ素系ポリマーの重量平均分子量が 550000 未満であると、満足な密着強度が得られない。なお、このフッ素系ポリマーにおいては、重量平均分子量 30 万以上から次第に密着強度が向上するが、55 万未満であると必ずしも密着強度は十分とは言えない。確実に密着強度を確保するためには、重量平均分子量 M_w を 55 万以上とする必要がある。

上記フッ素系ポリマーの重量平均分子量は、55 万以上であれば分子量が高いほど良いと考えられるが、300 万以上では、現実的でない希釈率までポリマー比率を下げる事となる。固体またはゲル電解質は電池に使用可能なエステル類、エーテル類、炭酸エステル類などを単独または可塑剤の一成分として用い高分子化合物と電解質塩と溶媒、（ゲル電解質の場合は、さらに可塑剤）からなる溶液を作成して、正極活性物質層または負極活性物質層に含浸させ、溶媒を除去し固体化するプロセスをとるので、自ずと使用可能なエステル類、エーテル類、炭酸エステル類などは限定されてしまう。この限定された範囲のエステル類、エーテル類、炭酸エステル類などでは、分子量が 100 万を越えるものに対しての溶解性が不十分で好適な

溶液を作成するのが困難となる。

したがって、上記フッ素系ポリマーの重量平均分子量 M_w の範囲としては、55万～300万であることが好ましく、55万～100万であることがより好ましい。

また、重量平均分子量55万以上のフッ素系ポリマーを用いる場合、粘度を下げて塗膜形成工程を容易にするという観点から、重量平均分子量30万以上、55未満のものを併用してもよい。ただし、この場合、重量平均分子量55万以上のフッ素系ポリマーの割合を30重量%以上とすることが好ましい。重量平均分子量55万以上のフッ素系ポリマーの割合がこれよりも低くなると、本来の目的である密着強度の確保が難しくなる。

上記重量平均分子量 M_w 55万以上のフッ素系ポリマーは、過酸化物を用い、室温～200°Cの範囲、300気圧以下の条件下でモノマーを重合することで得られる。工業的には、懸濁重合法や乳化重合法により製造される。

懸濁重合法は水を媒体とし、モノマーを分散剤で媒体中に液滴として分散させ、モノマー中に溶解した有機過酸化物を重合開始剤として重合させることにより実施される。

またモノマーを油溶性重合開始剤（以下、単に「重合開始剤」と略す。）の存在下に水性体中で懸濁重合するに際し、6フッ化プロピレン、4フッ化エチレン等から選ばれたモノマーを共重合成分として全单量体の1～7重量%使用し、共重合体とすることも可能である。

これら6フッ化プロピレン、4フッ化エチレンの添加方法は、最初の仕込み時に一括して重合容器に添加してもよいし、重合中にそ

の一部あるいは全量を分割あるいは連続的に後添加しても良い。

このとき使用される連鎖移動剤としては、アセトン、酢酸イソプロピル、酢酸エチル、炭酸ジエチル、炭酸ジメチル、焦性炭酸エチル、プロピオン酸、トリフロロ酢酸、トリフロロエチルアルコール、ホルムアルデヒドジメチルアセタール、1, 3-ブタジエンエポキサイド、1, 4-ジオキサン、 β -ブチルラクトン、エチレンカーボネート、ビニレンカーボネート等が挙げられるが、入手の容易さ、取り扱いの容易さを考慮すると、アセトン、酢酸エチルが好ましい。

用いられる重合開始剤としては、ジノルマルプロピルパーオキシカーボネート (NPP)、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート等が挙げられる。これら重合開始剤、連鎖移動剤は、所望の分子量となるよう、その種類、量が選択され、それぞれ一種または二種以上組合せて用いることが可能である。

用いることの出来る分散剤としては、通常の懸濁重合に用いられる部分鹼化ポリ酢酸ビニル、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等の水溶性セルロースエーテル、アクリル酸系重合体、ゼラチン等の水溶性ポリマーを例示できる。

上記水、モノマー、分散剤、重合開始剤、その他助剤の仕込み方法としては、通常の懸濁重合において用いられる如何なる方法も採用することができる。

例えば、水、分散剤、重合開始剤、連鎖移動剤、その他の助剤を仕込み、次いで減圧により脱気し、その後モノマーを仕込み、攪拌を開始する。所定の温度に昇温した後、その温度で重合を進行させ、重合転化率が例えば 10 ~ 50 % に達した時点で連鎖移動剤を圧入

し、更に重合を継続する。重合が進行し、例えば重合転化率が80%以上に達した時点で未反応单量体を回収し、次いで重合体を脱水、水洗、乾燥し、ポリマーを得る。

この際の、温度、圧力、反応時間を好適に制御することにより、重量平均分子量55万以上の高分子量フッ素系ポリマーを得ることができる。

上述のフッ素系ポリマーは、電解質塩と溶媒（ゲル状電解質の場合は、さらに可塑剤）とともに固体電解質、ゲル状電解質を構成し、正極と負極の間に介在されるが、このとき、溶液状態で正極活物質層または負極活物質層に含浸させ、溶媒を除去し固体化することが好ましい。これにより、その一部が正極活物質層または負極活物質層に含浸されて入り込み、より高い密着強度が確保され、接合状態も良好なものとなる。

固体電解質、ゲル状電解質において、マトリクス高分子は、例えば2重量%以上～30重量%以下とされ、エステル類、エーテル類、炭酸エステル類等が溶媒、または可塑剤の一成分として用られる。

また、これら固体電解質またはゲル状固体電解質にはリチウム塩が含有されるが、かかるリチウム塩としては、通常の電池電解液に用いられるリチウム塩を使用することができる。具体的には、塩化リチウム、臭化リチウム、ヨウ化リチウム、塩素酸リチウム、過塩素酸リチウム、臭素酸リチウム、ヨウ素酸リチウム、硝酸リチウム、テトラフルオロほう酸リチウム、ヘキサフルオロリン酸リチウム、酢酸リチウム、ビス（トリフルオロメタンスルfonyl）イミドリチウム、LiAsF₆、LiCF₃SO₃、LiC(SO₂CF₃)₃、LiAlCl₄、LiSiF₆等を挙げることができる。

これらリチウム塩は、単独で用いても複数を混合して用いても良いが、これらの中で LiPF_6 、 LiBF_4 が酸化安定性の点から望ましい。

リチウム塩を溶解する濃度として、ゲル状電解質の場合には、可塑剤中に 0.1 ~ 3.0 モル／リットルとすればよく、好ましくは 0.5 ~ 2.0 モル／リットルである。

本発明の固体電解質二次電池は、上記のような固体電解質もしくはゲル状電解質を使用する以外は、従来のリチウムイオン二次電池と同様に構成することができる。

すなわち、リチウムイオン電池を構成する場合の負極材料としては、リチウムをドープ、脱ドープできる材料を使用することができる。このような負極の構成材料、例えば難黒鉛化炭素系材料や黒鉛系材料等の炭素材料を使用することができる。より具体的には、熱分解炭素類、コークス類（ピッチコークス、ニートルコークス、石油コークス）、黒鉛類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体（フェノール樹脂、フラン樹脂等を適当な温度で焼成し炭素化したもの）、炭素繊維、活性炭等の炭素材料を使用することができる。このほか、リチウムをドープ、脱ドープできる材料としては、ポリアセチレン、ポリピロール等の高分子や SnO_2 等の酸化物を使用することもできる。このような材料から負極を形成する際しては、公知の結着剤等を添加することができる。

正極は、目的とする電池の種類に応じて、金属酸化物、金属硫化物または特定の高分子を正極活性物質として用いて構成することができる。例えばリチウムイオン電池を構成する場合、正極活性物質としては、 TiS_2 、 MoS_2 、 NbSe_2 、 V_2O_5 等のリチウムを含

有しない金属硫化物あるいは酸化物や、 $LiMO_x$ (式中、 Mは一種以上の遷移金属を表し、 また x は電池の充放電状態によって異なり、 通常 0.05 以上、 1.10 以下である。) を主体とするリチウム複合酸化物等を使用することができる。このリチウム複合酸化物を構成する遷移金属 M としては、 Co, Ni, Mn 等が好ましい。このようなリチウム複合酸化物の具体例としては $LiCoO_2$, $LiNiO_2$, $LiNi_yCo_{1-y}O_2$ (式中、 $0 < y < 1$ である。), $LiMn_2O_4$ 等を挙げることができる。これらリチウム複合酸化物は、 高い電圧を発生でき、 エネルギー密度的に優れた正極活物質となる。正極には、 これらの正極活物質の複数種をあわせて使用してもよい。また、 以上のような正極活物質を使用して正極を形成するに際して、 公知の導電剤や結着剤等を添加することができる。

本発明の電池は、 電池形状については特に限定されることはなく、 円筒型、 角型、 コイン型、 ボタン型等の種々の形状にすることができ、 大型のもの、 薄型のもの等、 その寸法も任意である。

以下、 本発明を適用した具体的な実施例について、 実験結果をもとに詳細に説明する。

フッ素系ポリマーの重合条件の一例

内容積 1.4 リットルのステンレス製の耐圧オートクレーブに、 次の単量体ならびに重合助剤等を仕込み、 25 °C で重合反応を開始した。

フッ化ビニリデン 93 重量部 (3000 g)

6 フッ化プロピレン 7 重量部

純水 300 重量部

メチルセルロース 0.1 重量部

ピロリン酸ソーダ 0.2 重量部

N P P 0.61 重量部

重合開始後 3 ~ 24 時間目 (重合転化率 30 ~ 80 %) に酢酸エチル 3.0 重量部を添加し、重合反応を継続した。重合缶内部の圧力が重合開始後の平衡圧力からたとえば 50 % 低下した時点で未反応单量体を回収し、得られた重合体スラリーを脱水、水洗、乾燥した。

分子量の測定

(1) 分子量分布 (M_w / M_n)

重合体粉体を濃度 0.2 重量 % で溶解したジメチルアセトアミド溶液についてゲルパーミエーションクロマトグラフ (東ソー株式会社製; 8010 シリーズ、カラム TSK-GEL GMHXL、直徑 7.8 mm、長さ 300 mm、直列 2 本; 温度 40 °C、流速 0.8 ml/min.) を用いて重量平均分子量 (M_w) を測定した。

(2) 重合体の組成分析

^{19}F NMR を用いて測定した。

(3) 対数粘度

重合体粉体をジメチルホルムアミドに 4 g / リットルの濃度で溶解した溶液のウベローデ粘度計での 30 °C における落下時間から、次式を用い対数粘度を計算により求めた。

$$\text{対数粘度 } [\eta] = 1 \text{ n} (\eta_{\text{rel}}) / C \text{ dl/g}$$

η_{rel} : 試料溶液の落下秒数 / 溶媒の落下秒数

C : 試料溶液の濃度 (0.4 g / dl)

図 1 に、測定された重量平均分子量 M_w 、数平均分子量 M_n と対数粘度の相關関係について示す。

実施例1

先ず、負極を次のように作製した。

粉碎した黒鉛粉末 90 重量部と、結着剤としてフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-コポリマー 10 重量部とを混合して負極合剤を調製し、さらにこれをN-メチル-2-ピロリドンに分散させスラリー状とした。

そして、このスラリーを負極集電体である厚さ 10 μm の帯状銅箔の片面に均一に塗布し、乾燥後、ロールプレス機で圧縮成形し、負極を作製した。

一方、正極を次のように作製した。

正極活物質 (LiCoO₂) を得るために、炭酸リチウムと炭酸コバルトを 0.5 モル対 1 モルの比率で混合し、空気中 900 °C で 5 時間焼成した。次に、得られた LiCoO₂ 91 重量部、導電剤として黒鉛 6 重量部、結着剤としてフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-コポリマー 10 重量部とを混合して正極合剤を調製し、さらにこれをN-メチル-2-ピロリドンに分散させスラリー状とした。そして、このスラリーを正極集電体である厚さ 20 μm の帯状アルミニウム箔の片面に均一に塗布し、乾燥後、ロールプレス機で圧縮成形し、正極を作製した。

さらに、固体電解質（ゲル状電解質）を次のようにして得た。

負極、正極上に炭酸エチレン (EC) 42.5 重量部、炭酸プロピレン (PC) 42.5 重量部、LiPF₆ 1.5 重量部からなる可塑剤 30 重量部に、マトリクス高分子である重量平均分子量 M_w 60 万（対数粘度：1.93）のポリフッ化ビニリデン 10 重量部及び炭酸ジエチル 60 重量部を混合溶解させた溶液を均一に塗布し、含

浸させ、常温で8時間放置した後、炭酸ジメチルを気化、除去し、ゲル状電解質を得た。

ゲル状電解質を塗布した負極及び正極をゲル状電解質が対向するように重ね合わせ、さらにこれを圧着することで、面積2.5cm \times 4.0cm、厚さ0.3mmの平板型ゲル状電解質電池を作製した。

作製した電池の概略構成を図2に示す。負極集電体1上に負極活物質層2が形成された負極と、正極集電体3上に正極活物質層4が形成された正極との間に、それぞれの活物質層上に塗布したゲル状電解質層5が介在された形となっている。

実施例2

マトリクス高分子として重量平均分子量Mw70万のポリフッ化ビニリデン7重量部と重量平均分子量Mw30万のポリフッ化ビニリデン3重量部を用い、他は実施例1と同様にして平板型ゲル状電解質電池を作製した。

実施例3

マトリクス高分子として重量平均分子量Mw60万のフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-コポリマー（NMR測定によるヘキサフルオロプロピレンの含有量：7.0重量%）を用い、他は実施例1と同様にして平板型ゲル状電解質電池を作製した。

実施例4

マトリクス高分子として重量平均分子量Mw70万のフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-コポリマー（NMR測定によるヘキサフルオロプロピレンの含有量：7.0重量%）と重量平均分子量Mw30万のフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン

ーコポリマー（NMR測定によるヘキサフルオロプロピレンの含有量：7.0重量%）を重量比で7：3の割合で配合して用い、他は実施例1と同様にして平板型ゲル状電解質電池を作製した。

実施例5

マトリクス高分子として重量平均分子量Mw80万のフッ化ビニリデンーへキサフルオロプロピレンーコポリマー（NMR測定によるヘキサフルオロプロピレンの含有量：7.0重量%）と重量平均分子量Mw60万のフッ化ビニリデンーへキサフルオロプロピレンーコポリマー（NMR測定によるヘキサフルオロプロピレンの含有量：7.0重量%）、重量平均分子量Mw30万のフッ化ビニリデンーへキサフルオロプロピレンーコポリマー（NMR測定によるヘキサフルオロプロピレンの含有量：7.0重量%）を重量比で3：3：4の割合で配合して用い、他は実施例1と同様にして平板型ゲル状電解質電池を作製した。

実施例6

マトリクス高分子として重量平均分子量Mw200万のフッ化ビニリデンーへキサフルオロプロピレンーコポリマー（NMR測定によるヘキサフルオロプロピレンの含有量：7.0重量%）を用い、他は実施例1と同様にして平板型ゲル状電解質電池を作製した。

比較例1

マトリクス高分子として重量平均分子量Mw30万のフッ化ビニリデンーへキサフルオロプロピレンーコポリマー（NMR測定によるヘキサフルオロプロピレンの含有量：7.0重量%）を用い、他は実施例1と同様にして平板型ゲル状電解質電池を作製した。

比較例2

マトリクス高分子として重量平均分子量M_w 50万のポリフッ化ビニリデンを用い、他は実施例1と同様にして平板型ゲル状電解質電池を作製した。

比較例3

マトリクス高分子として重量平均分子量M_w 38万のフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-コポリマー (NMR測定によるヘキサフルオロプロピレンの含有量: 7.0重量%) を用い、他は実施例1と同様にして平板型ゲル状電解質電池を作製した。

評価

実施例1～6及び比較例1～3の電池について、剥離強度を測定し、さらに充放電サイクル試験を行った。

ここで、剥離強度は、図3に示すように、集電体11上に電極活物質12を形成し、この上にゲル状電解質13を塗布し、これを矢印方向 (180°方向) に500gの荷重で10cm/秒程度の速さで引っ張ることにより評価した。この手法により、電極活物質層12の端部位置においてゲル電解質13が破断された場合を○、ゲル電解質13と電極活物質層12とが界面から剥離した場合を×とした。

一方、サイクル試験は、理論容量の2時間率放電 (0.5C)において500回の充放電サイクル試験を行い、次のように評価した。

上記各電池に対して、23°Cで定電流定電圧充電を上限4.2Vまで行い、次に (0.5C) の定電流放電を終止電圧3.2V間で行なった。放電容量はこのように決定し、500サイクル後の放電出力維持率で評価した。

結果を表1に示す。

【表1】

| | 剥離試験 | 500 サイクル後の 0.5C 放電出力維持率 |
|------|------|-------------------------|
| 実施例1 | ○ | 85% |
| 実施例2 | ○ | 90% |
| 実施例3 | ○ | 92% |
| 実施例4 | ○ | 95% |
| 実施例5 | ○ | 95% |
| 実施例6 | ○ | 93% |
| 比較例1 | × | 48% |
| 比較例2 | × | 55% |
| 比較例3 | × | 50% |

表1から明らかなように、重量平均分子量M_wが55万以上のフッ素系ポリマーをゲル状電解質のマトリクス高分子に用いた各実施例サンプルは、剥離強度に優れ、サイクル試験後の出力維持率に優れていることが確認された。

なお、重量平均分子量M_wが200万のフッ素系ポリマーを用いた実施例6は、剥離強度、出力維持率に優れたものであるが、粘度が高いために、作業性があまり良くなかった。

以上の説明からも明らかなように、本発明によれば、電極活物質層との密着強度に優れた固体電解質を実現することができ、これにより固体電解質と正極、及び負極活物質層との電気的な接触状態が良好で、充放電サイクル寿命の長い固体電解質二次電池を提供することが可能である。

請 求 の 範 囲

1. 正極及び負極と、これらの間に介在される固体電解質とを有してなり、

上記固体電解質は、重量平均分子量 550000 以上のフッ素系ポリマーをマトリクス高分子として含有することを特徴とする固体電解質二次電池。

2. 上記固体電解質は、重量平均分子量 300000 以上、550000 未満のフッ素系ポリマーと、重量平均分子量 550000 以上のフッ素系ポリマーとをマトリクス高分子として含有することを特徴とする請求の範囲第 1 項記載の固体電解質二次電池。

3. 上記マトリクス高分子中の重量平均分子量 550000 以上のフッ素系ポリマーの割合が 30 重量 % 以上であることを特徴とする請求の範囲第 2 項記載の固体電解質二次電池。

4. 上記フッ素系ポリマーが、ポリフッ化ビニリデン、またはフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンのコポリマーから選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求の範囲第 1 項記載の固体電解質二次電池。

5. 上記正極及び／又は負極に含まれる結着剤が、上記固体電解質のマトリクス高分子と同一、または類似の構造を持つ高分子材料からなることを特徴とする請求の範囲第 1 項記載の固体電解質二次電池。

6. 上記負極は、リチウムをドープ・脱ドープ可能な材料を含むことを特徴とする請求の範囲第 1 項記載の固体電解質二次電池。

7. 上記リチウムをドープ・脱ドープ可能な材料が、炭素材料で

あることを特徴とする請求の範囲第6項記載の固体電解質二次電池。

8. 上記正極は、リチウムと遷移金属との複合酸化物を含むことを特徴とする請求の範囲第1項記載の固体電解質二次電池。

9. 上記正極及び負極の少なくとも一方の対向面には、上記固体電解質を溶解した溶液を含浸させ溶媒を除去することで固体電解質層が形成されていることを特徴とする請求の範囲第1項記載の固体電解質二次電池。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

1/2

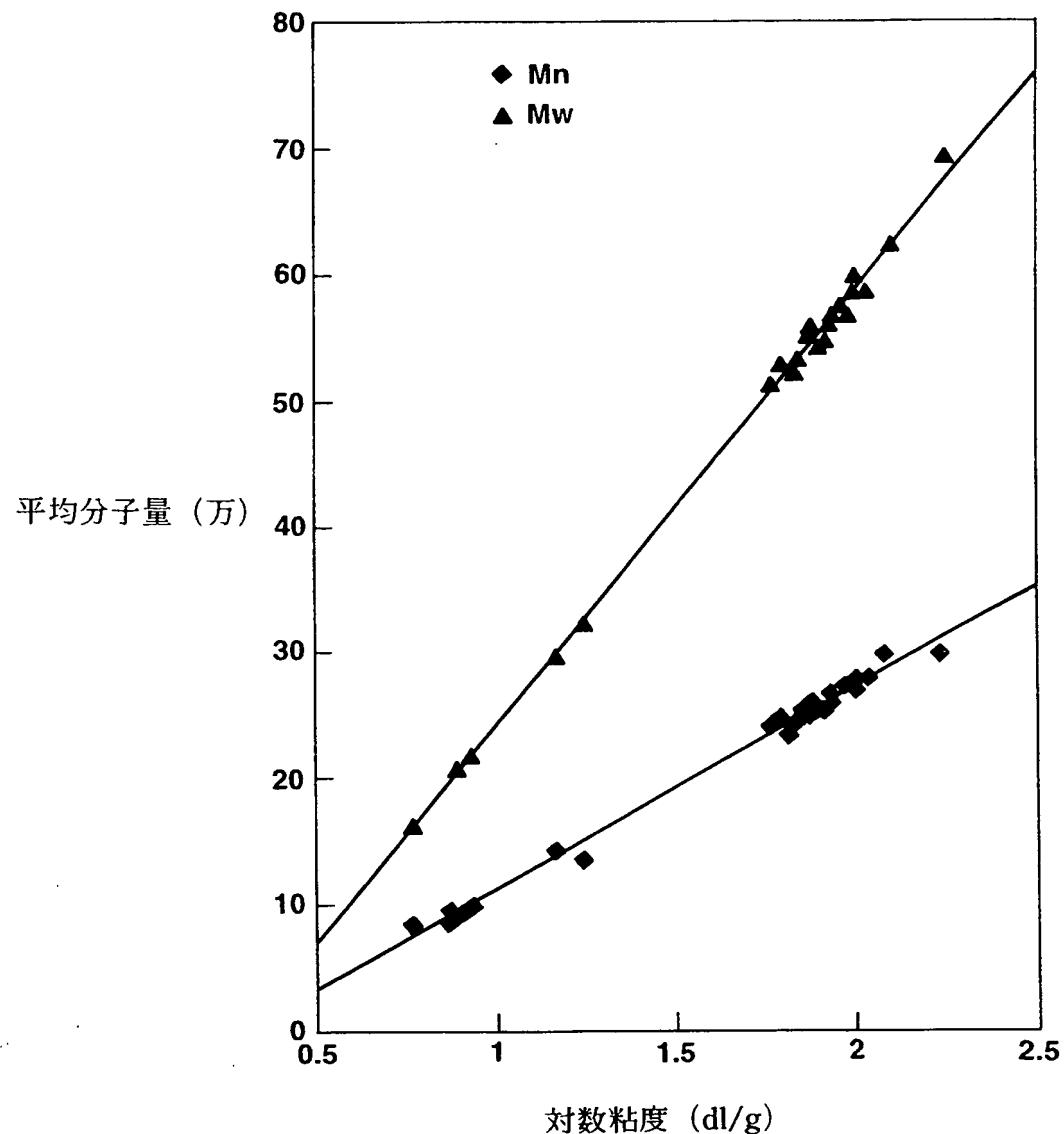
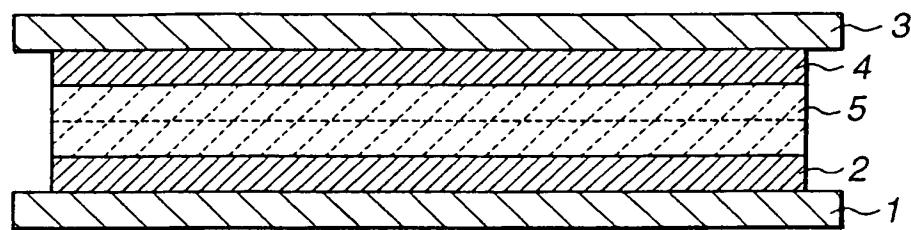
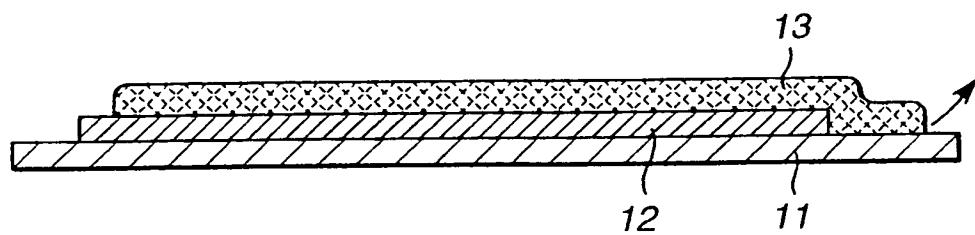


FIG.1

THIS PAGE BLANK (USPTO)

2/2

**FIG.2****FIG.3**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/02155

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁶ H01M10/40, H01M4/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ H01M10/40, H01M4/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| X Y | JP, 6-243896, A (TDK Corp.), 2 September, 1994 (02. 09. 94), Claims ; page 4, column 6, line 32 to column 8, line 9 ; page 6, column 9, line 35 to page 7, column 11, line 12 & EP, 633618, A & US, 5565284, A & WO, 9415374, A1 | 1-9 2, 3 |
| X Y | JP, 8-250127, A (Elf Atchem North America Inc.), 27 September, 1996 (27. 09. 96), Claims ; page 4, column 6, lines 5 to 33 ; page 5, column 8, lines 6 to 14 ; page 7, column 11, lines 14 to 34 ; Table III & EP, 730316, A & CN, 1137178, A & TW, 342537, A | 1-9 2, 3 |
| Y | JP, 9-115550, A (Yuasa Corp.), 2 May, 1997 (02. 05. 97), Claims ; page 2, column 2, line 42 to page 3, column 5, line 36 ; page 3, column 4, lines 30 to 43 (Family: none) | 1-9 |

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

| | | |
|---|-----|--|
| * Special categories of cited documents: | | |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | "T" | later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention |
| "E" earlier document but published on or after the international filing date | "X" | document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "Y" | document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means | "&" | document member of the same patent family |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | | |

Date of the actual completion of the international search
22 July, 1999 (22. 07. 99)

Date of mailing of the international search report
10 August, 1999 (10. 08. 99)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/02155

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| Y | JP, 9-306544, A (Toshiba Corp.), 28 November, 1997 (28. 11. 97), Claims ; page 5, column 8, line 33 to page 6, column 10, line 48 ; page 8, column 13, line 49 to column 14, line 30 (Family: none) | 1-9 |
| EX | JP, 11-111265, A (Asahi Glass Co., Ltd.), 23 April, 1999 (23. 04. 99), Claims ; page 4, column 5, lines 20 to 45 ; page 4, column 6, line 42 to page 6, column 10, line 40 (Family: none) | 1-9 |
| PX | JP, 11-3729, A (Asahi Glass Co., Ltd.), 6 January, 1999 (06. 01. 99), Claims ; page 2, column 2, line 25 to page 4, line 17 (Family: none) | 1-9 |
| PX | JP, 11-67274, A (Daikin Industries,Ltd.), 9 March, 1999 (09. 03. 99), Claims ; page 4, column 5, lines 12 to 46 ; page 5, column 7, lines 18 to 48 & WO, 9910946, A1 | 1-9 |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. C1° H01M10/40, H01M4/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. C1° H01M10/40, H01M4/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案登録公報 1996-1999年
 日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-1999年
 日本国登録実用新案公報 1994-1999年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| X Y | J P, 6-243896, A (ティーディーケイ株式会社), 2. 9月. 1994 (02. 09. 94), 特許請求の範囲, 第4頁第6欄第32行~第同頁第8欄第9行, 第6頁第9欄第35行~第7頁第11欄第12行, & EP, 633618, A, & US, 5565284, A, & WO, 9415374, A1 | 1-9 2, 3 |
| X Y | J P, 8-250127, A (エルフ・アトケム・ノース・アメリカ・インコーポレイテッド), 27. 9月. 1996 (27. 09. 96), 特許請求の範囲, 第4頁第6欄第5~33行, 第5頁第8欄第6~14行, 第7頁第11欄第14~34行, 第III表, & EP, 730316, A, & CN, 1137178, A, & TW, 342537, A | 1-9 2, 3 |

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22. 07. 99

国際調査報告の発送日

10.08.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

石井 淑 久

4X 7603

電話番号 03-3581-1101 内線 3475

C (続き) 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| Y | JP, 9-115550, A (株式会社ユアサコーポレーション), 2.5月. 1997 (02.05.97), 特許請求の範囲, 第2頁第2欄第42行~第3頁第5欄第36行, 第3頁第4欄第30~43行 (ファミリーなし) | 1-9 |
| Y | JP, 9-306544, A (株式会社東芝), 28.11月. 1997 (28.11.97), 特許請求の範囲, 第5頁第8欄第33行~第6頁第10欄第48行, 第8頁第13欄第49行~同頁第14欄第30行 (ファミリーなし) | 1-9 |
| EX | JP, 11-111265, A (旭硝子株式会社), 23.4月. 1999 (23.04.99), 特許請求の範囲, 第4頁第5欄第20~45行, 同頁第6欄第42行~第6頁第10欄第40行, (ファミリーなし) | 1-9 |
| PX | JP, 11-3729, A (旭硝子株式会社), 6.1月. 1999 (06.01.99), 特許請求の範囲, 第2頁第2欄第25行~第4頁第17行, (ファミリーなし) | 1-9 |
| PX | JP, 11-67274, A (ダイキン工業株式会社), 9.3月. 1999 (09.03.99), 特許請求の範囲, 第4頁第5欄第12~46行, 第5頁第7欄第18~48行, &WO, 9910946, A1 | 1-9 |